

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338816

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 3/00

C08K 3/28

(21)Application number : 2001-144119

(71)Applicant : ISHIZUKA GLASS CO LTD

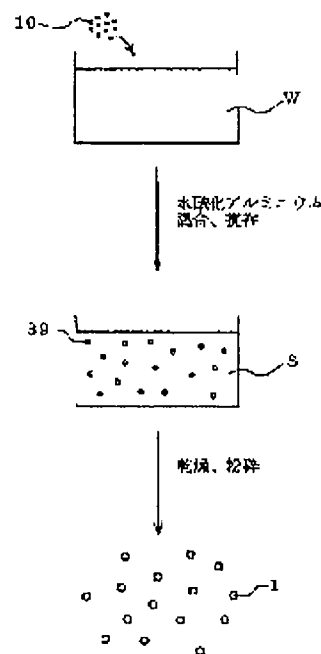
(22)Date of filing : 15.05.2001

(72)Inventor : YOSHIDA YOSHIFUMI
NAKAJIMA HIDEO(54) COMPOSITE MATERIAL FOR PROVIDING FLAME RETARDANCE AND
MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite material for providing flame retardance that can provide high flame retardance in a low content, without causing degradation of physical properties or discoloration of resins or the like when added thereto, and a method for manufacturing the material safely and easily.

SOLUTION: An ammonium nitrate powder 10 as a nonmetallic nitrogen- containing compound component is dissolved into water W. An aluminum hydroxide powder 39 as an inorganic flame retardant component is mixed with the water to form a slurry (mixture) S. The slurry S is subjected to drying at a prescribed condition (100°C at 2 hours, for example), and then pulverizing to form composite material particles 1 for providing flame retardance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338816

(P 2 0 0 2 - 3 3 8 8 1 6 A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C08L101/00

C08L101/00

4J002

C08K 3/00

C08K 3/00

3/28

3/28

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願2001-144119 (P 2001-144119)

(22) 出願日 平成13年5月15日 (2001. 5. 15)

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市長和区高辻町11番15号

(72) 発明者 吉田 宜史

愛知県名古屋市長和区高辻町11番15号 石

塚硝子株式会社内

(72) 発明者 中島 秀雄

愛知県名古屋市長和区高辻町11番15号 石

塚硝子株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

Fターム (参考) 4J002 BB121 DE077 DE087 DE147

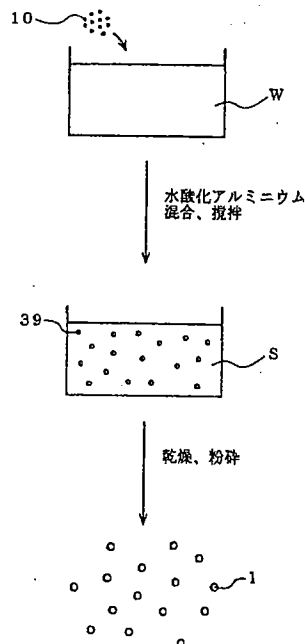
DF006 DF036 FD137

(54) 【発明の名称】 難燃性付与用複合材料、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂物性の低下や、樹脂の変色を伴わない難燃性付与用複合材料と、それを安全且つ容易に得ることが可能な製造方法とを提供する。

【解決手段】 非金属性含窒素化合物成分としての硝酸アンモニウム粉末10を水Wにて溶解した後に、無機系難燃剤成分としての水酸化アルミニウム粉末39を混合してスラリー状物 (混合物) Sとする。そしてスラリー状物Sを所定条件 (例えば100℃で2時間) で乾燥し、それを粉砕することにより難燃性付与用複合材料粒子1を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、含窒素化合物と、無機系難燃剤とを含み、前記無機系難燃剤の表層に前記含窒素化合物が定着されていることを特徴とする難燃性付与用複合材料。

【請求項2】 前記含窒素化合物は、硝酸化合物及び／又は亜硝酸化合物である請求項1記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項3】 前記含窒素化合物は、硝酸アンモニウムを主成分とするものである請求項1又は2に記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項4】 前記無機系難燃剤は金属水酸化物である請求項1ないし3のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項5】 前記無機系難燃剤は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものである請求項1ないし4のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項6】 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求項1ないし5のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項7】 前記燃焼阻害性気体として、窒素を含有するものが生成される請求項6記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項8】 前記難燃性付与対象物に対して前記無機系難燃剤が100重量部以下の範囲で含有される請求項1ないし7のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項9】 前記無機系難燃剤は平均粒径0.1～100μmの粒状形態とされている請求項1ないし8のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項10】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、含窒素化合物と、無機系難燃剤とを含む難燃性付与用複合材料の製造方法であって、

前記含窒素化合物を水に分散ないし溶解した溶液に前記無機系難燃剤を混合して混合物を生成する工程と、該混合物を乾燥する工程とを含むことを特徴とする難燃性付与用複合材料の製造方法。

【請求項11】 請求項1ないし9のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料の製造方法であって、前記含窒素化合物を水に分散ないし溶解した溶液に前記無機系難燃剤を混合して混合物を生成する工程と、該混合物を乾燥する工程とを含むことを特徴とする難燃性付与用複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂等から構成される材料に対し高い難燃性を付与することが可能な難燃性付与用複合材料、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂材料は、化学的、物理的に優れた性能を有し、成形性及び加工性にも優れていることにより、広範囲な分野で使用され、需要が伸びているが、殆どの樹脂材料は燃えやすいのが大きな欠点であるため、その使用が制限されており、樹脂材料の難燃化が望まれている。

【0003】樹脂材料を難燃化するための難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が主流であるが、ハロゲン系難燃剤から発生するダイオキシンやフランの問題から環境保護上好ましくなく、エコロジカルな難燃剤の開発、実用化が望まれている。ノンハロゲン系のリン系難燃剤もリンの水素化合物であるホスフィンが発生し、好ましくない。

【0004】また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤があり、水酸化アルミニウムは低有害性、低発煙性、電気絶縁性も良好、しかも低コストであるため難燃剤の中では需要量も多い。しかし、問題点として機械的性質、耐水性の低下、多量（150部以上）配合するためのコンパウンドの粘度上昇、400℃以上の高温での難燃効果が低いこと、あるいは成形加工温度が高い樹脂の加工時に脱水発泡し易い等がある。そこで、配合量を抑えるために、難燃助剤として金属硝酸塩を配合させる方法もあるが、金属硝酸塩に含まれる金属イオンは樹脂を劣化させるので樹脂物性が低下する場合があります。また、金属硝酸塩、特に硝酸アンモニウム等は有機物との混合あるいは急速な加熱によって爆発する危険性を備えている。

【0005】なお、これらの無機系難燃剤は単独では難燃効果が小さいため、他の難燃剤との併用が必要である。この他、ガラス系難燃剤として低融点ガラスを用いたものがあるが、製造工程が複雑で、樹脂への添加量も多く必要であり、製造コストも高く、また耐水性にも問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した従来の問題点を解決して、低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂物性の低下や、樹脂の変色を伴わない難燃性付与用複合材料と、それを安全且つ容易に得ることが可能な製造方法とを提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明の難燃性付与用複合材料は、高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか

又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、含窒素化合物と、無機系難燃剤とを含み、前記無機系難燃剤の表層に前記含窒素化合物が定着されていることを特徴とする。なお、本発明で言う対象物中への分散は、固相状態での分散、又は対象物と該難燃性付与用複合材料が相溶した状態の分散を含むものとする。

【0008】このような含窒素化合物と、無機系難燃剤とを含み、無機系難燃剤成分の表層に含窒素化合物成分が定着した構成を備える難燃性付与用複合材料は、樹脂等の難燃性付与対象材料に対して混入ないし定着等により複合（添加）することができる。この場合、例えば難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、無機系難燃剤による難燃性の効果と、高熱により含窒素化合物が分解して生成する窒素含有の燃焼阻害性気体による難燃性の効果とが相俟って、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。また、両成分が定着ないし付着により複合化されているため、これらを難燃性付与対象材料に対して複合させた場合に、一成分が偏在し難くなり相乗的な難燃効果向上が一層顕著となり得る。また、含窒素化合物は一般的に爆発性の高いものが多いが、本発明によると含窒素化合物が難燃性付与対象材料中に偏在し難くなるため、例えば当該難燃性付与用複合材料を樹脂等に混入する際、あるいは急速に加熱した際にも爆発が生じ難くなり、取り扱い時の安全性が向上するものとなる。例えば、「危険物の規制に関する政令」に定められた別表第1類の酸化性固体の「6. 硝酸塩類」を用いた場合の安全性を確保することが可能となり得る。すなわち、含窒素化合物として爆発性の高い硝酸化合物及び／又は亜硝酸化合物、具体的には硝酸塩として硝酸アンモニウムを用いた場合には上記安全性向上の効果が一層顕著となる。なお、その他の硝酸塩類としては、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸バリウム、硝酸銀等を例示することができる。

【0009】本発明の難燃性付与用複合材料によると、例えばUL94燃焼性試験（本明細書では、第5版：1996年10月26日によるものを採用する）にてテストしたときに、V-0～V-2の範囲を充足する難燃性能を付与することが可能となる。なお、例えば含窒素化合物として非金属性の硝酸アンモニウム（非金属性含窒素化合物）等を用いた場合には、従来のような、難燃性付与対象材料としての樹脂が難燃性付与用複合材料の添加により変色する等の問題も解消される。したがって、例えば樹脂等を含む難燃性付与対象材料に対して着色を行う場合にも、所望の色調に簡便に着色することが可能となり得る。また、例えば樹脂等を含む難燃性付与対象材料を成形した場合、成形後の材料が変色する問題が生じる場合があったが、本発明の難燃性付与用複合材料を用いることにより該問題が解消され、成形時の変色が生

じ難くなる。非金属性の含窒素化合物としては、例えば非金属性硝酸化合物及び／又は非金属性亜硝酸化合物を用いるのが良い。この場合、樹脂等を含む難燃性付与対象材料に対する上記変色を抑制する効果が一層顕著となり得る。

【0010】上記難燃性付与用複合材料は、例えば次のように製造することが可能である。すなわち、本発明の難燃性付与用複合材料の製造方法は、含窒素化合物を水に分散ないし溶解した溶液（含窒素化合物水溶液）に無機系難燃剤を混合して混合物を生成する工程と、該混合物を乾燥する工程とを含むことを特徴とする。この場合、水系にて製造が行われるため、有機溶媒を使用する場合と比較して安全且つ容易であるとともに、得られた難燃性付与用複合材料が、含窒素化合物と無機系難燃剤とが複合化したものとなるため、例えばこれら2成分による上記相乗的な難燃効果向上が一層顕著となり得る。また、含窒素化合物が偏在し難くなるため、例えば当該難燃性付与用複合材料を樹脂等に混入する際、あるいは急速に加熱した際にも爆発が生じ難くなり、取り扱い時の安全性が向上するものとなる。特に、含窒素化合物として爆発性の高い硝酸アンモニウムを用いた場合には上記安全性向上の効果は一層顕著となる。さらに具体的には、無機系難燃剤の製造工程において、例えば無機系難燃剤の製造最終工程に、上記含窒素化合物を分散ないし溶解した水溶液に無機系難燃剤を混合する工程を含むものとすることができる。

【0011】上記無機系難燃剤としては金属水酸化物、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものを例示することができる。この場合、当該無機系難燃剤の上記難燃性効果は一層高いものとなる。なお、無機系難燃剤は、平均粒径が0.1～100μmの粒状形態とすることができる。

【0012】無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム以外にも、例えば、水酸化亜鉛、水酸化セリウム、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マンガン、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム等を例示することができる。

【0013】一方、含窒素化合物としては、例えば、硝酸アセチル（ $C_2H_5NO_2$ ）、硝酸アニリン（ $C_6H_5NO_2$ ）、硝酸メチル（ CH_3ONO_2 ）や硝酸エチル（ $C_2H_5ONO_2$ ）や硝酸ブチル（ $C_4H_9ONO_2$ ）や硝酸イソアミル（ $(CH_3)_2CHCH_2C_2H_5ONO_2$ ）や硝酸イソブチル（ $(CH_3)_2CHCH_2ONO_2$ ）や硝酸イソプロピル（ $(CH_3)_2CHONO_2$ ）等の硝酸エステル（RONO₂）、硝酸アンモニウム（ NH_4NO_3 ）、硝酸グアニジン（ $C_4H_8N_4O_3$ ）、硝酸酢酸セルロース（ニトロアセチルセルロース）、硝酸セルロース（ニトロセルロース）、硝酸尿素（ $HNO_3 \cdot CO(NH_2)_2$ ）、硝酸ヒドラジニウム（ N_2H_6N

O_3)、硝酸ヒドロキシルアンモニウム ($[NH_2OH]NO_3$)、硝酸ベンゼンジアゾニウム ($C_6H_5N_3O_3$)、亜硝酸アンモニウム (NH_4NO_2)、亜硝酸メチル (CH_3ONO) や亜硝酸エチル (C_2H_5ONO) や亜硝酸プロピル (C_3H_7ONO) や亜硝酸イソプロピル ($(CH_3)_2CHONO$) や亜硝酸ブチル (C_4H_9ON) や亜硝酸イソブチル ($(CH_3)_2CHCH_2ONO$) や亜硝酸イソアミル (亜硝酸アミル) ($(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO$) 等の亜硝酸エステル (RONO) 等を例示することができる。なかでも、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) は、安価でしかも難燃性及び変色抑制の効果が大きく、本発明の含窒素化合物として適している。

【0014】しかしながら、上述した通り、硝酸アンモニウムは有機物との混合あるいは急速な加熱によって爆発する危険性を有している。そこで、本発明の構成、すなわち無機系難燃剤の表層に硝酸アンモニウムが定着した構成の難燃性付与用複合材料とすることで、その危険性を大幅に改善することが可能となり得る。すなわち、このような構成により硝酸アンモニウムが偏在し難くなり、複合化させた難燃性付与対象材料中にて局地的な濃度勾配を生じ難くなるとともに、金属酸化物は不燃性であるため、例えば当該難燃性付与用複合材料を樹脂等の難燃性付与対象材料に混入する際、あるいは急速に加熱した際にも爆発が生じ難くなり、取り扱い時の安全性が向上するのである。

【0015】上記難燃性付与用複合材料は、加熱により燃焼阻害性気体を分解生成するものとしてすることができる。この場合、難燃性付与対象材料に高熱が付与された場合に、燃焼阻害性気体が発生し、該燃焼阻害性気体が難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。この難燃性向上は、燃焼阻害性気体により燃焼のための酸素が、難燃性付与対象材料付近において相対的に減少するためであると推測される。具体的に、燃焼阻害性気体としては、含窒素化合物が分解して生成する窒素を含有するものとしてすることができる。この場合、例えば窒素含有ガスとして N_2 ガスや NO_2 ガス、 NO ガス等が発生し、これが難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。

【0016】上記無機系難燃剤は、樹脂等の難燃性付与対象物に対して100重量部以下の範囲で含有されているものとしてすることができる。すなわち、従来、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の無機系難燃剤を樹脂等の難燃性付与対象物に添加する場合、その配合量は難燃性付与対象物に対して100～200重量部程度必要であったが、本発明の難燃性付与用複合材料はその難燃性付与効力が高いために、100重量部以下あるいは70重量部以下、場合によっては50重量部以下でも十分な難燃性付与効果を付与することが可能である。したがって、結果的に安価に当該難燃性付与用複合材料を提供することが可能となり得る。

【0017】なお、本発明の難燃性付与用複合材料は、

樹脂等の難燃性付与対象材料100重量部に対して、含窒素化合物0.1～50重量部、無機系難燃剤10～80重量部を含むものとしてすることができる。含窒素化合物が0.1重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります。50重量部を超えると難燃性付与対象材料の性質が変化してしまう場合があります。特に劣化等により強度が低下したり、さらには樹脂の場合、成形性が低下してしまう場合がある。なお、含窒素化合物の含有量は、好ましくは1～10重量部程度するのがよい。一方、無機系難燃剤が10重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります。80重量部を超えると難燃性付与対象材料の性質が変化してしまう場合があります。特に劣化等により強度が低下したり、さらには樹脂等の場合、成形性が低下してしまう場合がある。なお、無機系難燃剤の含有量は、好ましくは30～70重量部程度するのがよい。

【0018】次に、本発明の難燃性付与用複合材料は表面処理が施されているものとしてすることができる。すなわち、本発明の難燃性付与用複合材料は、前記含窒素化合物と前記無機系難燃剤との複合物に、表面処理層が形成されてなることを特徴とする。このような表面処理を施すことにより、当該難燃性付与用複合材料を安定化させることが可能となる。また、例えば炭素成分を含有した表面処理剤を使用して表面処理を施すことにより、当該難燃性付与用複合材料の樹脂等の難燃性付与対象材料へのなじみ性 (親和性) が向上し、難燃性付与用複合材料を樹脂等の難燃性付与対象材料に対して均一に分散ないし定着させることが可能となる。したがって、当該難燃性付与用複合材料の添加により、樹脂等の難燃性付与対象材料の性質を変化させることも少なく、劣化や強度低下等も生じ難く、成形性の低下も防止ないし抑制することが可能となる。

【0019】上記表面処理は、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤を含むものとしてすることができる。具体的には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等を用いたもの、脂肪酸系としてステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸等を用いたもの、さらには脂肪酸塩として上記各脂肪酸のCa塩、Zn塩等を用いたもの、非イオン系界面活性剤としてポリエチレングリコール誘導体を用いたもの、ポリエチレン系又はポリプロピレン系ワックス類を用いたもの、カルボン酸系カップリング剤、リン酸系カップリング剤を用いたもの等を例示することができる。

【0020】さらに、上記表面処理として具体的には、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物の前記含窒素化合物と前記無機系難燃剤との複合物へのコーティング処理とすることができる。この場

合、例えば当該難燃性付与用複合材料を含む難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、その高熱により上記ガラス前駆体組成物がガラス質セラミックスを生じ、そのガラス質セラミックスが保護膜となって、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。

【0021】上記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、加熱により生ずるガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものとすることができる。珪素成分及び／又は金属成分は、加熱により酸化されてガラス質セラミックスを生じやすく、また、生成された珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするガラス質セラミックスは耐熱性が高いため、本発明の表面処理に係るガラス前駆体組成物として珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものが特に適している。このようなガラス前駆体組成物により表面処理を施した難燃性付与用複合材料を複合（添加）した難燃性付与対象材料には、ガラス質セラミックスの高い耐熱性により一層高い難燃性が付与されることとなる。なお、金属成分としては、例えばTi、Cu、Al、Zn、Ni及びZr、あるいはその他の遷移金属元素の1種又は2種以上を採用することができる。また、上記のようなガラス質セラミックスは、初めから化合物の一部をなすものとして存在していてもよいし、化合物の一部又は全部が加熱されたときにガラス質セラミックスに転化する形態でもよい。上記のようなガラス前駆体組成物の表面処理の方法としては、いわゆるゾルゲル法を用いることができる。以下、本発明に係る表面処理法たるゾルゲル法について、その要旨を説明する。

【0022】ゾルゲル法は、例えば、金属元素及び／又はSiの化合物を溶媒中に分散及び／又は溶解させた溶液（例えば、アルコキシド溶液）から発生するゾル状組成物を担持材料（本発明では前記含窒素化合物と前記無機系難燃剤とを含む粒状の複合物）と接触させる工程と、ゾル状組成物を乾燥させる工程とを少なくとも含み、ゾル状組成物の乾燥により生成するゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）を担持材料（前記含窒素化合物と前記無機系難燃剤とを含む粒状の複合物）と複合化させてコーティング処理を行うものである。このようなゾルゲル法は、簡便な上、特別な装置を必要とすることもないため、係るコストを大幅に低減することが可能であり、製造時に従来のような有害物質を発生することもない。なお、上記処理方法において、ゾル状組成物を担持材料（担持材料粒子ともいう）と接触させる工程は、担持材料粒子をゾル状組成物に浸漬する方法や、担持材料粒子に対してゾル状組成物を吹き付ける方法等を採用することができる。

【0023】上記ゾル状組成物は、金属元素及び／又はSiのアルコキシドを加水分解することにより得ること

ができる。このようなアルコキシドを加水分解させて生成したゾル状組成物（ゲル状組成物）には、金属及び／又はSiが酸化物等の形態で含有され、さらにアルコキシドに由来する炭素成分が残存することとなる。この金属及び／又はSiは、上記した通り高熱によりガラス質セラミックスを生じて難燃性付与対象材料に高い難燃性を付与し、また、炭素成分は、例えば難燃性付与対象材料として樹脂を用いた場合に、当該難燃性付与用複合材料を難燃性付与対象材料に複合させる際のなじみ性（親和性）を向上させる。

【0024】上記アルコキシドは、Si及び／又はTiを必須成分とするのがよい。Si及び／又はTiをアルコキシドの成分として用いると、加水分解されて生成する例えばSiO₂やTiO₂等の酸化物は、高熱によりガラス化しないセラミック化し易いため、特に難燃性付与効果が高いものとなる。また、これらSi及び／又はTiを含むアルコキシドはゲル化しにくい、安定した状態のゾル状組成物を得ることが可能である。なかでも、特にSiは、生成する酸化物の安定性、ゾル状組成物の安定性等を考慮すると、アルコキシド成分として最も優れている。なお、Siを用いたアルコキシドとしては、例えばテトラエトキシシラン（Si(OC₂H₅)₄）等を用いることができ、Tiを用いたアルコキシドとしては、例えばチタンイソプロポキシド（Ti(iso-OC₃H₇)₄）等を用いることができる。また、上記以外の成分としては、例えば、Cu、Al、Zn、Ni及びZrの1種又は2種以上を含有するもの、あるいはその他の遷移元素を含有するもの等を採用することもでき、この場合、例えば、アルミニウムイソプロポキシド（Al(OC₃H₇)₃）等を用いることができる。なお、アルコキシドの構成成分は目的に応じて変化させることが可能で、この場合、形成されるゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）被膜の性質がそれぞれ異なるものとなる。

【0025】一方、上記表面処理は、前記含窒素化合物と前記無機系難燃剤とを含む粒状の複合物（粒状複合物）への、脂肪酸系の処理剤としてステアリン酸のコーティング処理により施されるものとして行うことができる。この場合、表面処理された前記粒状複合物は、樹脂等の難燃性付与対象材料とのなじみ性（親和性）が向上するため、難燃性付与対象材料に対して均一に分散ないし定着されるようになる。ステアリン酸処理は、例えば前記粒状複合物100重量部に対して、ステアリン酸0.01～50重量部を攪拌下混合し、70～80℃の範囲で加熱することにより行うことができる。

【0026】次に、本発明の難燃性高分子複合材料は、上記難燃性付与用複合材料を高分子材料からなる基質中に分散、もしくは基質表面に定着したことを特徴とする。この難燃性高分子複合材料（難燃性付与対象材料）は、上述したように高い難燃性を示すとともに、上記難

燃性付与用複合材料を用いているため、その高分子材料本来の性質を損なうこともなく、また、良好な成形性を保ったものとなり得る。一方、難燃性高分子複合材料の製造に使用され、未硬化の熱硬化性樹脂を含有する主剤と、該主剤を硬化させるための硬化剤とからなり、前記難燃性付与用複合材料を前記主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、前記主剤と前記硬化剤とを混合することにより、熱硬化性樹脂を基質としてこれに前記難燃性付与用複合材料を分散させた難燃性高分子複合材料が得られるようにした難燃性高分子複合材料製造用組成物を提供することもできる。さらに、難燃性付与用複合材料が高分子基質中に分散された粒状成形物として構成され、個々の粒状成形物よりも大体積の二次形状に再成形するために使用される難燃性高分子複合材料成形体製造用マスターバッチを提供することもできる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。図1は、本発明の難燃性付与用複合材料の製造方法について示す概略説明図である。まず、含窒素化合物成分としての硝酸アンモニウム粉末10を水Wにて溶解した後に、無機系難燃剤成分としての水酸化アルミニウム粉末39を混合してスラリー状物（混合物）Sとする。そしてスラリー状物Sを所定条件（例えば100℃で2時間）で乾燥し、それを粉砕することにより難燃性付与用複合材料粒子1を得た。

【0028】図2は、その難燃性付与用複合材料粒子1の構造を概念的に示す模式図である。水酸化アルミニウム成分39の表面には、硝酸アンモニウム成分10が複合化されており、図2(a)においては、複合材料粒子1は模式的に球状に描いているが、製法により形状は種々に変化し、必ずしも球状とはならないことも多い。水酸化アルミニウム成分39と硝酸アンモニウム成分10との複合化の形態は、例えば、図2(a)に示すように、硝酸アンモニウム層10が水酸化アルミニウム粒子39の表面をほぼ全体にわたって均一に被覆された状態や、図2(b)に示すように、水酸化アルミニウム粒子39の表面に硝酸アンモニウム層10が部分的に付着し、一部の表面が未被覆となって露出している形態であってもよい。また、図2(a)に示した球状の水酸化アルミニウム粉末39を粉砕又は解砕させた形状の、例えば図2(c)のような構成の不定形の複合材料粒子1となることもある。

【0029】このような硝酸アンモニウム成分10と、水酸化アルミニウム成分39とを含む難燃性付与用複合材料粒子1は難燃性付与効果が大きく、該難燃性付与用複合材料1の量が、例えば高分子材料等の難燃性付与対象材料に対して10～100重量部、好ましくは30～80重量部程度の少量添加で十分な難燃性を付与することが可能である。この場合、少量添加であるため、樹脂

等の難燃性付与対象材料の物性変化も少なく、また、コスト面でも大幅な削減が可能となる。

【0030】次に、図3は、上記難燃性付与用複合材料粒子1を複合した難燃性高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図である。難燃性付与用複合材料粒子1を、基質となるべき高分子材料（本実施例では、熱可塑性樹脂を使用している）41中に配合・混練し、コンパウンド531が得られる。

【0031】コンパウンド531は、例えばベレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子32とすることができる。マスターバッチ粒子32は、例えば球換算した直径による寸法にて0.1～1.0mm程度（例えば1～4mm程度）の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子32の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図3(b)に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状（例えば円柱状）形態の粒子を得ることができる。なお、図3(c)及び(d)は、マスターバッチ粒子32の別の形状例を示しており、前者は球状のもの（例えば型成形等により製造できる）、後者はフレーク状のもの（例えばシート状物の破砕・整粒により製造できる）を示すが、これに限定されるものではない。

【0032】なお、難燃性付与用複合材料粒子1には表面処理層を形成させることができる。すなわち、硝酸アンモニウム10と水酸化アルミニウム39を複合化させた複合粒子に表面処理を施すことができる。例えば、表面処理剤として、少なくとも炭素成分を含有し、難燃性付与対象材料たる高分子材料41と難燃性付与用複合材料粒子1との親和性を向上させることが可能なものを用いることができる。具体的には、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかを用いることが可能である。例えば、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有し、例えば加熱によりガラス質セラミックスを生じるガラス前駆体組成物をゾルゲル法により上記硝酸アンモニウム10と水酸化アルミニウム39を複合化させた複合粒子にコーティングすることが可能である。

【0033】以下、図3に示したマスターバッチを用いた成形体（二次成形体）の製造方法を、図4に示すような射出成形を採用する場合を例にとって説明する。なお、成形方法は、その目的に応じて種々の公知のものを採用可能なことは言うまでもなく、例えば、圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、ブロー成形、カレンダ成形、積層成形、シートフォーミング等の方法により成形体を得ることが可能である。

【0034】図4において、射出成形装置501は、成形部502、その成形部502に熔融樹脂を供給するス

クリュ式射出装置等の射出装置503等により構成される。成形部502は、金型505、その金型505を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等の機械式駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等で構成される駆動機構506を備えるとともに、熔融樹脂を金型505に供給するランナ521には、スプル503aを介して射出装置503の射出ノズル503bが接続されている。

【0035】射出装置503は、バンドヒータ508等の熱源で加熱される加熱シリンダ507内に、シャフト512を介して油圧モータ513により駆動される供給用のスクリュ509が収容され、これにマスターバッチPを供給するホッパ510が備えられたものである。スクリュ509を回転させることによりホッパ510からマスターバッチPが供給され、加熱シリンダ507内で加熱により高分子材料基質が熔融されて熔融コンパウンドとなり、溜まり部507a内に溜められる。その後、スクリュ509を油圧シリンダ511により所定距離前進させると、ノズル503bからランナ521を通過して金型505内に所定量の熔融コンパウンドが射出される。

【0036】図5に示すように、金型505のキャビティ505a内に射出された熔融コンパウンドCは、高分子材料基質が凝固することにより本発明の難燃性付与用複合材料が複合された高分子複合材料となり、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子複合材料成形体としての二次成形体36が得られる。

【0037】なお、図6(a)に示すように、マスターバッチ粒子32を単独で使用して成形体を得るようにしてもよいが、同図(b)に示すように、マスターバッチ粒子の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子40を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子32中の含有率よりも小さい二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子32中の複合粒子の含有率と、そのマスターバッチ粒子32に対する希釈高分子材料粒子40の配合比率によって定まる。

【0038】また、難燃性付与用複合材料粒子1に加えて、さらに無機系難燃剤としての水酸化アルミニウムを高分子材料41に複合させることも可能である。この場合、水酸化アルミニウム39の各粒子に対して均一に硝酸アンモニウム成分をコーティング(定着)させる必要がなく、高濃度にコーティング(定着)させたものと、未コート(定着)の水酸化アルミニウムを使用することで、コーティング(定着)の処理量が少なく済むようになる。

【0039】このような希釈用のマスターバッチ粒子中の複合材料粒子1の含有率は、例えば重量比率にて20～67重量%と高いが、複合材料粒子1をこのような高

い含有率にて基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケンを好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有機酸成分が、ナフテン酸(ナフテート)、ラウリン酸(ラウレート)、ステアリン酸(ステアレート)、オレイン酸(オレレート)、2-エチルヘキサニク酸(オクテート)、あまに油あるいは大豆油脂肪酸(リノレート)、トール油(トーレート)、ロジン等(レジネート)からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- ・ナフテネート系(AI、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等)
- ・レジネート系(AI、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等)
- ・リノレート系(Co、Fe、Pb、Mn等)
- ・ステアレート系(Ca、Zn等)
- ・オクテート系(Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等)
- ・トーレート系(Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等)

これらのうち、ステアリン酸Cuやステアリン酸Znを、分散効果に特に優れる金属セッケンの具体例として挙げることができる(ステアリン酸処理)。なお、金属セッケンの複合材料中への配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないよう、例えば0.01～3重量%(例えば0.3重量%)の範囲内に選定するのがよい。

【0040】なお、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂(ウレタンゴムを含む)あるいはシリコーン樹脂など、未硬化樹脂成分が含有される主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とからなる2液混合型の注型樹脂材料、接着剤あるいは塗料を、本発明の難燃性付与用複合材料が複合された難燃性高分子複合材料として構成することも可能である。具体的には、この目的のため、未硬化樹脂成分を含有する主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とから構成され、難燃性付与用複合材料を主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、主剤と硬化剤とを混合することにより、硬化性樹脂を基質としてこれに難燃性付与用複合材料を分散させた難燃性高分子複合材料が得られるようにした難燃性高分子複合材料製造用組成物を使用することができる。

【0041】図7に、その具体例についてエポキシ樹脂の場合を例にとって説明する。すなわち、主剤550は、例えばビスフェノール系の未硬化エポキシ樹脂成分中に、難燃性付与用複合材料1と、必要に応じて難燃剤、充填剤、顔料や染料等の着色剤あるいは分散剤等を配合したものであり、適当な溶媒により粘度調整がなされている。一方、硬化剤551は、アミンやイソシアナ

ート、酸無水物などの硬化成分を溶媒中に溶解しないしは分散させたものである。そして、使用する直前に(a)に示すように両剤550、551を所定比率にて混合し、混合組成物552のポットライフ時間内に目的に応じた処置を行う。すなわち、混合組成物552を注型用樹脂材料として使用する場合は、(b)に示すようにこれを型553に注型して硬化させることにより、所期の形状の難燃性高分子複合材料成形体を得る。また、混合組成物552を塗料として使用する場合は、(c)に示すようにこれを被塗装物554の塗装面に塗布して硬化させることにより、難燃性高分子複合材料塗膜555を得る。さらに、混合組成物552を接着剤として使用する場合は、(d)に示すようにこれを被接着物556a、556bの接着面に塗布して貼り合わせる、難燃性接着層557により被接着物556a、556bが接着された接着構造が得られる。

【0042】次に、難燃性付与用複合材料粒子1は高分子基質の表面に定着することも可能である。図8は、そのいくつかの例を示している。図8(a)は、高分子基質50の表面に形成された接着樹脂層560を介して難燃性付与用複合材料粒子1を接着形態により定着する例を示す。なお、高分子基質50中に、さらに難燃性付与用複合材料粒子1を分散させておいてもよい(以下も同様)。また、図8(b)に示すように、定着された難燃性付与用複合材料粒子1の表面側を、さらに樹脂等によるオーバーコート561で覆うようにしてもよい。

【0043】図8(c)では、例えば成形金型505のキャビティの内面に難燃性付与用複合材料粒子1を塗布しておき、次いでキャビティ内を熔融樹脂570で満たして凝固させることにより、塗布された難燃性付与用複合材料粒子1を成形体536を形成する基質50の表面に一体化させる例である。図8(d)は、難燃性付与用複合材料粒子1の表面を定着樹脂層562で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層562を軟化させつつ基質50の表面に付着させた後、樹脂を硬化させることにより、難燃性付与用複合材料粒子1を定着する例である。この場合、基質50は、不要な変形が生じない程度の温度にて予熱しておく、定着樹脂層562の軟化・付着を容易に行うことができる。図8(e)は、難燃性付与用複合材料粒子1を基質50表面に投射したり、圧入することにより、基質50の表層部に難燃性付与用複合材料粒子1を埋め込む方法である。この場合、基質50の少なくとも表層部を加熱等により軟化させておく、埋込を容易に行うことができる。

【0044】

【実施例】(実施例1)本発明の難燃性付与用複合材料について以下の実験を行った。図1に示すように、硝酸アンモニウム粉末8gを水20gで溶解し、これに水酸化アルミニウム22gを混合してスラリー状物とした後、100℃にて2時間乾燥し、得られた乾燥物を粉碎

して難燃性付与用複合材料粒子を得た。このような難燃性付与用複合材料粒子は、水酸化アルミニウムの表層に硝酸アンモニウムがコーティング(定着)された構成を備えている。得られた難燃性付与用複合材料粒子をポリプロピレン樹脂40gに対して22g混合し、射出成形して樹脂プレートを得た。このようにして得られた樹脂プレートについて、UL94燃焼性試験(第5版:1996年10月26日によるもの)を行ったところ、V-2レベルをクリアした。なお、本実施例の樹脂プレートは、硝酸アンモニウム:水酸化アルミニウム:ポリプロピレン=15:40:100の重量比とされている。

【0045】次に、上記難燃性付与用複合材料と硝酸アンモニウム単体とについて、樹脂に混入させた場合の粉塵爆発性試験を行った。具体的には、硝酸アンモニウム単体を樹脂に所定量加えたものと、その量と同量の硝酸アンモニウム成分が加えられたこととなる難燃性付与用複合材料を樹脂に加えたものにおいて爆発下限濃度(g/m³)を比較した。その結果、難燃性付与用複合材料が硝酸アンモニウム単体に比して爆発性が小さいことを示している。

【0046】(実施例2)硝酸アンモニウム粉末100gを水100gで溶解し、これに水酸化アルミニウム100gを混合してスラリー状物とした後、100℃にて2時間乾燥し、得られた乾燥物を粉碎して難燃性付与用複合材料粒子を得た。このような難燃性付与用複合材料粒子は、水酸化アルミニウムの表層に硝酸アンモニウムがコーティング(定着)された構成を備えている。得られた難燃性付与用複合材料粒子10gと水酸化アルミニウム45gとをポリプロピレン樹脂100gに混合し、射出成形して樹脂プレートを得た。このようにして得られた樹脂プレートについて、UL94燃焼性試験(第5版:1996年10月26日によるもの)を行ったところ、V-2レベルをクリアした。なお、本実施例の樹脂プレートは、硝酸アンモニウム:水酸化アルミニウム:ポリプロピレン=5:50:100の重量比とされている。

【0047】次に、上記難燃性付与用複合材料と硝酸アンモニウム単体とについて、樹脂に混入させた場合の粉塵爆発性試験を行った。具体的には、硝酸アンモニウム単体を樹脂に所定量加えたものと、その量と同量の硝酸アンモニウム成分が加えられたこととなる難燃性付与用複合材料を樹脂に加えたものにおいて爆発下限濃度(g/m³)を比較した。その結果、難燃性付与用複合材料が硝酸アンモニウム単体に比して爆発性が小さいことを示している。

【0048】なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体とする」とは、特に断りがない限り、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

また、本発明においては、安全性及び難燃性付与の目的を考慮すると、例えば上記スラリー状物を得る際の含窒素化合物の水溶液濃度は、10～80重量％程度とするのが好ましく、この水溶液に対して水酸化アルミニウムは5～160重量％程度混合するのが好ましい。このような濃度範囲とすることにより、安全に難燃性付与用複合材料を製造することが可能となり得るとともに、得られた難燃性付与用複合材料は樹脂等の難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となり得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の難燃性付与用複合材料の製造方法の概略を示す説明図。

【図2】難燃性付与用複合材料の形態をいくつか例示して示す模式図。

【図3】本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の

一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

【図4】射出成形機の一例を示す断面模式図。

【図5】射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

【図6】マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

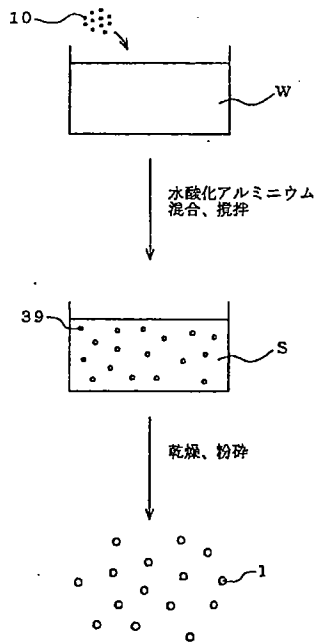
【図7】二液混合型樹脂により本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料を得る方法と、その適用形態をいくつか例示して示す説明図。

【図8】高分子材料基質の表面に難燃性付与用複合材料を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

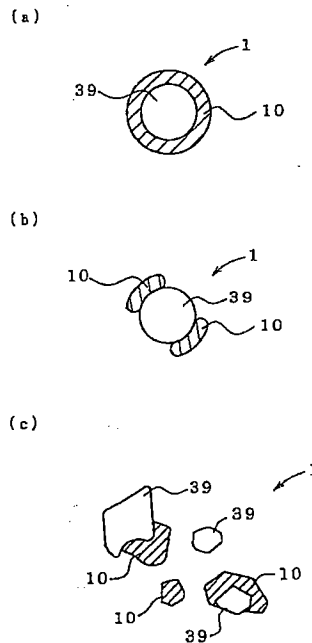
【符号の説明】

- 1 難燃性付与用複合材料粒子
- 10 硝酸アンモニウム粒子
- 39 水酸化アルミニウム粒子
- 50 高分子材料（難燃性付与対象材料）

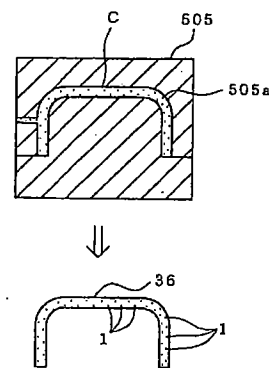
【図1】



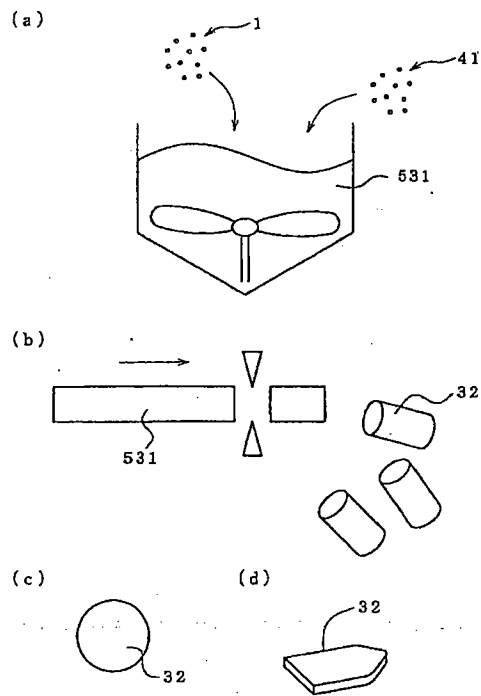
【図2】



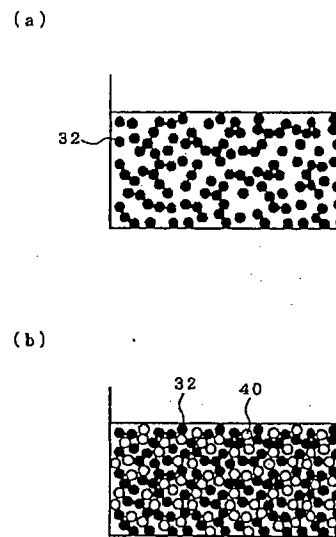
【図5】



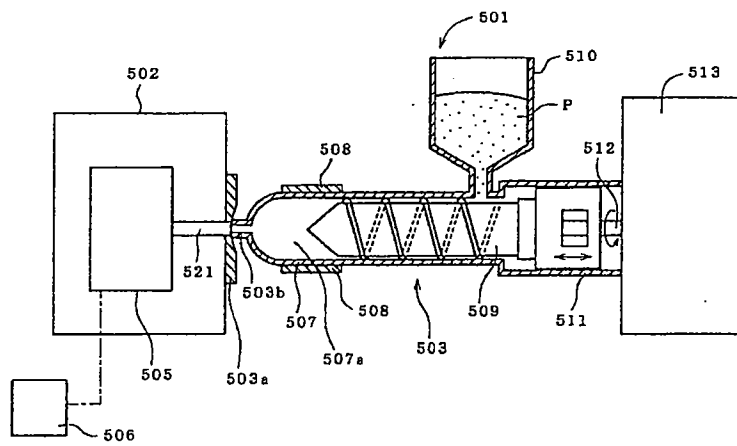
【図3】



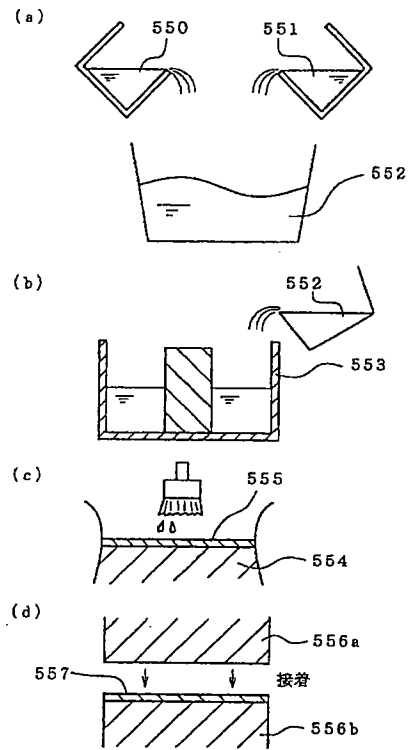
【図6】



【図4】



【図 7】



【図 8】

